19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY 12) GERMAN PATENT OFFICE 10) PATENT NO. DE 41 31 516 A1 (Offenlegungsschrift)

51) Int. Cl.⁵:

C 09 K 5/00

F 24 J 2/00

21) Filing No.:

P 41 31 516 2

22) Filing Date:

September 21, 1991

43) Publication Date:

April 8, 1993

72) Inventor:

Amold Grimm

6405 Eichenzell, DE

74) Applicant:

RS Automatisierung GmbH

6800 Mannheim, DE

71) Representative:

Dipl.-Ing. W. Fischer

Patent Attorney 6700 Ludwigshafen

Request for examination has been filed pursuant to § 44 PatG

54) HEAT CARRIER FLUID

57) The present invention relates to a heat carrier fluid, particularly for solar collectors, with a content of very finely ground aluminum particles.

Description

+3129130002

The present invention relates to the use of low heat potentials, particularly in the context of the conversion of solar energy in solar collectors, in which a heat carrier fluid is circulated.

Here, the fluid is heated at the place of higher heat potential, and the heat content is transferred to the place of lower potential, where it is removed.

Known heat carrier fluids, such as water, glycols, organic or synthetic heat carrier oils present particularly the drawback of a relatively low heat conductivity, so that the rate of heat transfer between the place of generation and the place of removal is accordingly reduced, where at the place of the heat uptake, as well as at the place of heat removal, the heat transfer from the surfaces of the system, as well as in the reverse direction, is negatively influenced by the low heat conductivity, so that the difference in potential can be exploited only unsatisfactorily.

DE-OS 33 01 764 disclosed a heat carrier fluid, which contains suspended finely ground inorganic particles, to increase the heat conductivity of the fluid.

The substances which are used in practice in this context, such as ferrites or ferrosilicon, however, because of their low deposition rate and a clear increase in viscosity, have not been used successfully, so that, at this time, it is impossible to exploit the high heat conductivity, which in itself is desirable; this means that to date it has been impossible to use a high heat transfer rate with such mixtures.

Therefore, the problem of the present invention is to provide a possibility where metal powders can be used in heat carrier fluids, without requiring, as a result of a high deposition rate of the metal particles, continuous stirring or extremely high circulation speeds in fluid conveying systems, to continuously maintain a high level of turbulence.

The problem is successfully solved according to the invention by admixing very finely ground aluminum powder with a known heat carrier fluid.

Surprisingly, very finely ground aluminum powder can be suspended substantially better in a heat carrier fluid than the inorganic additives which are known to date, so that a heat carrier fluid which has been prepared in this manner is maintained in circulation substantially more easily and thus the desired exploitation of small differences in heat potential can be increased substantially compared to conventional solutions.

A heat carrier fluid, which has been modified in this manner, surprisingly presents, for example, with the addition of 3 vol% of metal particles, a heat conductivity which is more than doubled.

The use of such a fluid is not limited only to the transfer of solar heat or similar energy at low potential, in principle it can also be used to remove the heat released by the earth or other types of heat through exchange surfaces and to transfer the heat with considerably greater efficiency.

This fluid can also be used equally effectively in the reverse direction for cooling.

The grain size of the aluminum particles here must be such that it can be ground down to values allowing the particles to be substantially suspended in a state of suspension. For this purpose, they present diameters of approximately 8 nm to approximately 1 µm.

The particles can be added to the fluid, preferably in quantities of 0.5-10 vol%.

To prevent oxidation of the metal particles, which present a very large surface area after grinding and therefore are particularly sensitive to oxidation, and to prevent the possibly resulting explosive gas formation, it is proposed to admix known suitable oxidation inhibitors,

such as, preferably, those based on phenol, to the heat carrier fluid.

It is also possible to include additives which prevent aggregation; polyacrylic acids are particularly suitable for that purpose; they confer an identical negative electrical charge to the particles, so that they repel each other mutually.

Furthermore, independently of the quantity of aluminum powder used, it is advantageous to increase the capacity of the suspension to be pumped by adding surfactants, which lower the viscosity, which has been increased by the addition of metal particles. In this context, it is preferred to use the alkylaryl ethoxylates, which in themselves are known.

An additional, very desirable, effect occurs as a result of the addition of the metal particles, because they blacken the transfer fluid. The heat carrier fluid according to the invention is therefore not only suitable for the uptake of heat by convection or heat conduction, it is also particularly appropriate for the direct absorption of, in particular, infrared radiation from solar light in solar collectors. Here, the pipe or plate chamber system which conveys the fluid is not colored (blackened) and thus permeable to radiation, so that the liquid itself is heated and the heat uptake occurs directly and not indirectly (via heat conduction) through heated (blackened) walls, which leads to an increase of at least 15% of the effectiveness of the use of the heat.

The manufacture of the very finely ground aluminum powder, to be used according to the invention, is associated with a problem, namely the dust particles bind considerable quantities of air on their surfaces and they are therefore difficult to stir and suspend in the fluids. To prevent simultaneously corrosion of the metal in the transfer fluid and the associated hydrogen formation, it is proposed to grind the aluminum in the presence of the oxidation inhibitors and/or the transfer fluid itself.

The tables below present test results, which document the superiority of the procedure according to the invention.

Table I here contains the measured values of the viscosity of a commercial heat carrier fluid (Marlotherm S from the company Hüls, Marl – a synthetic heat carrier oil – measured using a rotation viscosimeter VT 02 from the company HAAKE Messtechnik [Measurement Technology], Karlsruhe), which were obtained, at different temperatures, with the pure fluid with the addition of 3 vol% of aluminum powder having an average grain size of approximately 0.1 µm and with such an addition supplemented with 0.3-1.5 wt% alkylaryl ethoxylate.

Table I

| Temperature | Viscosity [10 ⁻³ Pa·s] Pure fluid | Addition Metal partioles | Addition Surfactant | |
|-------------|---|-----------------------------|------------------------|--|
| 20 | 41 | 7.1 | 4.0 | |
| 60 | 7.6 | 13.8 | 6.8 | |
| 100 | 2,9 | 4.9 | 4.0 | |
| 160 | 1,3 | 1.8 | 1.0 | |
| 200 | 0.86 | 1.2 | 0.8 | |
| 240 | 0.62 | 0.9 | 0.55 | |

The increase in viscosity after the addition of 3 vol% of metal particles can thus be more than compensated by the addition of small amounts of surfactant.

Table II

Here the increase in the heat conductivity of the fluid used in Table I is examined. The addition of the surfactant does not cause a detectable change in the values.

Table II

| Temperature [°C] | Heat conductivity λ [W/mK] Pure fluid After the addition of 3 v metal particles | |
|------------------|--|-------|
| 20 | 0.132 | 0.207 |
| 60 | 0.128 | 0.260 |
| 100 | 0.123 | 0.250 |
| 160 | 0.117 | 0.235 |
| 200 | 0.113 | 0.230 |
| 240 | 0.108 | 0.220 |

By the addition of the metal particles, the specific heat capacity can be lowered slightly. However, this effect is more than compensated by the considerably increased heat conductivity.

The following Table III provides a comparison of the different deposition rates of several metal particles which have been ground to grain sizes from 8 nm to 1 μ m. The sedimentation was verified using the above-mentioned heat carrier fluid Marlotherm. The particles in each case are stirred up and then one waits until the fluid no longer presents any turbidity. In each case, 3 vol% of metal powder were added.

Table III

| Duration | Deposited quantity in % | | | |
|----------|-------------------------|-------|-------|-------|
| | Al | FeSi | Cu | Zn |
| 5 min | not visible | 30 | 50 | 30-40 |
| 10 min | same | 70-75 | 80-90 | 70-90 |
| 30 min | same | 100 | 100 | 100 |
| 1 h | 1 | 100 | 100 | 100 |
| 10 h | 18-20 | 100 | 100 | 100 |
| 24 h | 50 | 100 | 100 | 100 |
| 48 h | 100 | 100 | 100 | 100 |

While the other metals behave as predicted by theory, and, with particle diameters of such small size, present approximately the same deposition rates, the aluminum powder precipitates completely and its first depositions (1%) occur only after a duration which is twice as long as that required for the complete deposition of the metals examined for comparison.

For use in heat carrier fluids, it is essential that the deposited substances can be stirred up. The comparative substances are introduced into the test flasks and allowed to deposit. Then the test flasks are rotated several times. In the process, it was shown that simple rotation is not sufficient to resuspend the comparison examples completely: with the exception of aluminum, all the other samples have to be shaken. With aluminum powder, it is sufficient to turn the flask over two times. It follows that, during the circulation of aluminum powder

5

containing heat carrier fluid, the turbulences, which are generated by the pumps and the pipes and incorporated elements which are present in any case, are sufficient to keep the aluminum powder completely in suspension.

If the circulating stream presents excessively laminar portions, then the fluid can be slightly homogenized using appropriate turbulators (slowly running stirrers).

Claims

- 1. Metal particle containing heat carrier fluid, particularly for solar collectors, characterized by a content of very finely ground aluminum powder.
- 2. Heat carrier fluid according to Claim 1, characterized in that the aluminum powder has a grain size from approximately 80 nm to approximately 1 μm, preferably approximately 0.1 μm.
- 3. Heat carrier fluid according to Claim 1 or 2, characterized in that the content of metal particles is equivalent to quantities of 0.5-10 vol%.
- 4. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-3, characterized in that it contains oxidation inhibitors.
- 5. Heat carrier fluid according to Claim 4, characterized in that the oxidation inhibitors are products based on phenol.
- 6. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-5, characterized in that it receives the addition of substances which prevent the aggregation of the metal particles, preferably polyacrylic acid.
- 7. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-6, characterized by a content of surfactants.
- 8. Heat carrier fluid according to Claim 7, characterized in that one uses surfactants which are based on alkylaryl ethoxylate.
- 9. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-8, characterized in that the aluminum powder is ground in the presence of the oxidation inhibitor.
- 10. Heat carrier fluid according to at least one of Claims 1-9, characterized in that the aluminum powder is ground in the heat carrier fluid.

Flacher, W., Dipl.-Ing., Pet.-Anw., 6700 Ludwigehafe

Erfinder: Grimm, Arnold, 6405 Elchenzett, DE

Prüfungsentrag gem. 5 44 PatG ist gestellt

Wärmeträgerflüssigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wärmeträgerflüs-eigkeit, insbesondere für Sonnenkollektoren, mit einem Gehalt an feinstdemahlenen Aluminischertikein.

BUNDEBDRUCKEREI 02. 93 308 014/39

DE 41 31 516

Beschreibung

DE 41 3

Die verliegende Erfindung betrifft die Ausnutzung niedriger Wärmepotentiale, wie insbesondere die Umwandlung von Sonnennergie in Sonnenkollektoren, in denen eine Wärmertsgerflüssigkeit in Umlauf gehalten Wieden eine Wärmertsgerflüssigkeit in Umlauf gehalten Dabei wird die Flüssigkeit am Ort des höheren Wärmepotentials erwärmt und der Wärmeinhalt an den Ort des niedrigen Potentials transportiert, wo dieser entonnen wird.

Glykole, organische oder synthetische Warmertsgerole weisen inabesondere den Nachteil einer remuträgerole weisen inabesondere den Nachteil einer remuträgerole wisen inabesondere den Nachteil einer remuträgerole wisen inabesondere den Nachteil einer Erzeutgung und derjenigen der Entsahme hierdurch eingeschränkt Narmetransports zwischen der Stelle der Erzeutgung und derjenigen der Entsahme hierdurch eingeschränkt Stelle der Wärmespabe, der Armespabe, der Armespabe, der Armespabe, der Stelle der Wärmespabe, der Armespabe, d

werden.
Die Korngröße der Aluminiumpartikel muß dabei auf
einen solchen Wert heruntermahlbar sein, daß die Partikal weitestgehend im Schwebezustand suspendiert wer-

den können. Sie weisen hierzu Durchmesser von etwa 8 nm bis etwa 1 µm auf.

Die Partikel können der Flüssigkeit vorzugsweise in Mie Partikel können der beit gesetzt werden.

Die Partikel können der beit gesetzt werden.

Mahlung eine sehr große Oberflächerikel, die nach dener gegen Oxidation besonders empfindlich sind, und um eine daraus mögliche Knallgasbildung zu vermeiden, der warmeträgerflüssigkeit vorzugsweise solche auf Phenolbeationsinhibitoren, wie versugsweise solche auf Phenolbeation gleichnemige neEbenso können die Verklundung verhindernde Zustate anwesend sein, hierzu eignen sich insbesondere Polyzorylsäuren, die den Teilchen eine gleichnemige nesoneinander iste den den Teilchen eine gleichnemige nesoneinander ist es, unschänzig von der Menge dee eingosetzten Aluminiumpulvers, von Vorteil, die Pumpfahigkeit der Suspenston durch Zugabe von Tensiden zu
te Viskosität der und die Metalipartikeizugsbe erhöhte Viskosität der Suspenston Alkylarplerhoxylate zum Einsatz.
Ein weiterer, sehr zewünscher Elfekt tritt durch die

infrotten, die die dürch die Metalipartikelzugabe erhöhte Viskosität herabsetzen. Vorzugaweise kommen hier te Viskosität herabsetzen. Vorzugaweise kommen hier bei die an sich bekannten Alkylärplothoxylate zum Einsatz.

Zien weiterer, acht gewünscher Elfekt tritt durch die Zien weiteren gelügertikel dadurch auf. daß diese die Trägerfüssigkeit glartikel dadurch auf. daß diese die Trägerfüssigkeit elgnet Die orfindungsgemäße Wärmeträgerfüssigkeit elgnet Die orfindungsgemäße Aufnahme von Wärme durch Konvektion oder Wärder Aufnahme von Wärme durch Konvektion oder Wärder elltung ganz besonders zur direkten Absorption von Benesondere Infrarotstrahlung aus dem Sonnenlicht in Sonstendere Infrarotstrahlung aus dem Sonnenlicht in Sonstendere Infrarotstrahlung aus dem Sonnenlicht in Sonnenlichte Wandungen. Wastellicht in Sonnenlicht in Sonnenlich

DE 41 31 516 A1

3 Tabelle I

Tabelle III

| Temperatur | Viskosität [10-3 Pa-s] | | | |
|------------|------------------------|--------------------------|------------------|--|
| | reine Flüssigkeit | Zusatz Metallpartikel | Zusatz Tensid | |
| 20 | 41 | 7,1 | 4,0 | |
| 60 | 7,6 | 13,8 | 6,8 | |
| 100 | 2,9 | 4,9 | 4.0 | |
| 160 | 1,3 | 1,8 | 1,0 | |
| 200 | 0,86 | 1,2 | 0,8 | |
| 240 | 0,62 | 0,9 | 0,55 | |

Der Viskositätsanstieg nach der Zugabe von 3 Vol-% Metallpartikel kann somit durch geringfügige Tensidzugabe mehr als ausgeglichen werden.

Tabelle II

Hier wird der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der in Tabelle I eingesetzten Flüssigkeit untersucht. Die Zugabe des Tensids verursacht keine spürbare Änderung der Werte.

Tabelle II

| Temperatur | Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK] | | |
|------------|-----------------------------|---|--|
| [°C] | reine Flüssigkeit | nach Zugabe von 3 Vol% Metallpartikel | |
| 20 | 0,132 | 0.270 | |
| 60 | 0,128 | 0.260 | |
| 100 | 0,123 | 0.250 | |
| 160 | 0.117 | 0.235 | |
| 200 | 0,113 | 0,230 | |
| 240 | 0.108 | 0,220 | |

Durch die Zugabe der Metallpartikel kann die spezifische Wärmekapazität geringfügig herabgesetzt werden. Dieser Effekt wird jedoch durch die erheblich gesteigerte Wärmeleitfähigkeit mehr als ausgeglichen.

In der nachfolgenden Tabelle III werden die unterschiedlichen Absetzgeschwindigkeiten mehrerer auf Korngröße jeweils zwischen 8 nm und 1 µm heruntergemahlener Metallpartikel gegenübergestellt. Die Sedimentation wurde in der oben genannten Wärmeträgerfüssigkeit Marlotherm geprüft. Die Teilchen werden jeweils aufgerührt und danach wurde abgewartet, bis die Flüssigkeiten keine Trübung mehr aufwiesen. Es wurden jeweils 3 Vol.-% Metallpulver zugesetzt.

| | Dauer | Absetzme | Absetzmenge in Prozent | | | |
|----|---------|-------------------|------------------------|------------|-------|--|
| 5 | | Al | FeSi | Cu | Zn | |
| | 5 min | nicht erkennba | 30 | 50 | 30-40 | |
| | 10 min | desgl. | 70—75 | 80-90 | 70-90 | |
| 10 | 1 Std. | desgl. 1 | 100 100 | 100 100 | 100 | |
| | 10 Std. | 18-20 | 100 | 100 | 100 | |
| | 24 Std. | 50 | 100 | 100 | 100 | |
| | 48 Std. | 100 | 100 | 100 | 100 | |

Während sich die übrigen Metalle nach der Theorie verhalten und bei derart geringen Teilchendurchmessern etwa gleiche Absetzgeschwindigkeiten aufweisen. Zu fällt Aluminiumpulver völlig heraus und zeigt erste Absetzungen (1%) erst nach der doppelten Zeitspanne des völligen Absetzens der im Vergleich untersuchten Metalle.

Wesentlich für den Einsatz in Wärmeträgerflüssigkeiten ist auch die Aufwirbelbarkeit des Abgesetzten.

Die Vergleichssubstanzen wurden in Testkolben verbracht und absetzen gelassen. Danach wurden die Testkolben mehrfach gedreht. Dabei zeigte sich, daß einfaches Drehen nicht genügt, um die Vergleichsmetalle vollständig erneut zu suspendieren: mit Ausnahme von Aluminium mußten alle anderen Proben geschüttelt werden. Bei Aluminiumpulver genügte ein zweimaliges Wenden des Kolbens. Daraus folgt, daß beim Umwälzen von Aluminiumpulver enthaltenden Wärmeträgerflüssigkeiten die durch die Pumpen und Leitungen und ohnehin vorhandenen Einbauten erzeugten Turbulenzen genügen, um Aluminiumpulver vollständig in Suspension zu halten.

Sollte die umlaufende Strömung zu hohe laminare 40 Anteile aufweisen, so kann die Flüssigkeit durch geeignete Turbulatoren (langsam laufende Rührer) leicht homogenisiert werden.

Patentansprüche

1. Metallpartikel enthaltende Wärmeträgerflüssigkeit, insbesondere für Sonnenkollektoren, gekennzeichnet durch einen Gehalt an feinstgemahlenem Aluminiumpulver.

2. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver eine Korngröße von etwa 80 nm bis etwa 1 µm. vorzugsweise um 0,1 µm. aufweist.

3. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2. dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpartikel in Mengen von 0,5 bis 10 Vol-% in ihr enthalten sind.

4. Wärmetragerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese Oxidationsinhibitoren enthalt.

 Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 4. dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsinhibitoren Produkte auf Phenolbasis sind.

6. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihr die Verklumpung der Metallpartikel verhindernde Substanzen, vorzugsweise Polyacrylsäure, zugemischt ist.

7. Warmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem

55

60

65

DE 41 31 516 A₁

5

der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tensiden.

8. Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside solche auf Basis von Alkylarylethoxylat eingesetzt sind. 9. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

daß das Aluminiumpulver in Gegenwart des Oxidationsinhibitors ermahlen ist.

10. Wärmeträgerflüssigkeit nach mindestens einem 10 der Ansprüche 1 bis 9. dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumpulver in der Wärmeträgerflüssigkeit gemahlen ist.

6

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65